

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-65629

(24) (44)公告日 平成 6 年(1994) 8 月24日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/58	1 0 2 A			
	Q			
H 0 1 L 21/02	Z			
21/22	M	9278-4M		
H 0 5 B 3/20	3 2 8			

請求項の数 4 (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平2-190698	(71)出願人	999999999 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番56号
(22)出願日	平成 2 年(1990) 7 月20日	(72)発明者	阪井 博明 愛知県名古屋市瑞穂区釜塚町 1 丁目54番地 3
(65)公開番号	特開平4-77365	(72)発明者	本多 俊彦 愛知県名古屋市瑞穂区田光町 3 丁目27番地 若山マンション203号
(43)公開日	平成 4 年(1992) 3 月11日	(72)発明者	相馬 隆雄 愛知県西加茂郡三好町大字福谷字吉良戸36 番地の 1
		(74)代理人	弁理士 杉村 暁秀 (外 5 名)
		審査官	柳 和子

(54)【発明の名称】 半導体製造装置用セラミックス材およびその製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】ナトリウム及びカリウムの不純物としての含有量がいずれも 0.5PPM 以下である窒化珪素からなる、半導体製造装置用セラミックス材。

【請求項 2】少なくとも表面が黒色を呈し、半導体ウエハー加熱用セラミックスヒーターの基材に使用される。請求項 1 記載の半導体製造装置用セラミックス材。

【請求項 3】ナトリウム及びカリウムの不純物としての含有量がいずれも 30PPM 以下である窒化珪素原料粉末を、超純水を用いて混合することを特徴とする、半導体製造用セラミックス材の製造方法。

【請求項 4】窒化珪素原料粉末を減圧下に加熱することによって前記窒化珪素原料粉末を調製する請求項 3 記載の半導体製造装置用セラミックス材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

2

(産業上の利用分野)

本発明は、プラズマ CVD、減圧 CVD、プラズマエッチング、光エッチング装置等の半導体製造装置に使用できる半導体ウエハー加熱ヒーター、サセプター、セラミックストレイ等を形成するためのセラミックス材に関するものである。

(従来の技術及びその問題点)

スーパークリーン状態を必要とする半導体製造装置では、デポジション用ガス、エッチング用ガス、クリーニング用ガスとして塩素系ガス、弗素系ガス等の腐食性ガスが使用されている。このため、ウエハーをこれらの腐食性ガスに接触させた状態で加熱するための加熱装置として、抵抗発熱体の表面をステンレススチール、インコネル等の金属により被覆した従来のヒーターを使用すると、これらのガスの曝露によって、塩化物、酸化物、弗

素物等の粒形数 μm の、好ましくないパーティクルが発生する。

そこで、デポジション用ガス等に曝露される容器の外側に赤外線ランプを設置し、容器外壁に赤外線透過窓を設け、グラファイト等の耐食性良好な材質からなる被加熱体 赤外線を放射し、被加熱体の上面に置かれたウエハーを加熱する、間接加熱方式のウエハー加熱装置が開発されている。ところがこの方式のものは、直接加熱式のものに比較して熱損失が大きいこと、温度上昇に時間がかかること、赤外線透過窓へのCVD膜の付着により赤外線の透過が次第に妨げられ、赤外線透過窓で熱吸収が生じて窓が過熱し、均一に加熱できなくなること等の問題があった。

(発明に至る経過)

上記の問題を解決するため、本発明者等は、新たに円盤状の緻密セラミックス内に抵抗発熱体を埋設し、このセラミックスヒーターをグラファイトの支持部に保持した加熱装置について検討した。その結果この加熱装置は、上述のような問題点を一掃した極めて優れた装置であることが判明した。しかし、1M、4M、16Mなどの極めて高密度の半導体素子を製造するには、未だ不純物による汚染の問題も残り、新たなセラミックスヒーター用のセラミックス基材を探索する必要が生じた。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の課題は、強度が高く、腐食に強く、耐熱衝撃性に優れ高密度半導体の汚染も防止できるような、半導体製造装置用セラミックス材及びその製造方法を提供することである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、ナトリウム及びカリウムの不純物としての含有量がいずれも0.5PPM以下である窒化珪素からなる、半導体製造装置用セラミックス材に係るものである。

また、本発明は、ナトリウム及びカリウムの不純物としての含有量がいずれも30PPM以下である窒化珪素原料粉末を、超純水を用いて混合することを特徴とする、半導体製造装置用セラミックス材の製造方法に係るものである。

(作用)

本発明者は、半導体ウエハー加熱用ヒーターに最適なセラミックス基材を求め探索を重ねた結果、ナトリウム及びカリウムの不純物としての含有量が、いずれも0.5PPM以下である窒化珪素が非常に優れていることを見出した。

即ち、こうした窒化珪素材の内部に抵抗発熱体を埋設してセラミックスヒーターを作製し、急熱、急冷試験などを行って見たところ、ヒーターの強度が高く、窒化珪素の熱膨張率の小ささからヒーターの耐熱衝撃性も高く、高温への急熱、急冷を繰り返して行ってもヒーターが破損しないことを見出したのである。また、窒化珪素が耐食性に優れていることから、熱CVD装置内等の腐食性

ガス条件下でもヒーターの耐久性が高く、寿命が長くなる。

しかも、窒化珪素の不純物であるナトリウム及びカリウムの含有量をいずれも0.5PPM以下としたことが重要であり、後述するようにSIMS（二次イオン質量分析計）で測定を行ったところ、上記の限定を行うことによって半導体ウエハーを汚染することなく加熱できたのである。

本発明者は、更に、サセプター、いわゆる間接加熱方式によってウエハーを直接載せ、加熱するためのセラミックストレイについても上記の窒化珪素材で形成し、実験を行ったところ同様の結果を得た。

また、半導体ウエハー加熱用セラミックスヒーターに上記の窒化珪素材を適用する場合、この窒化珪素材は、少なくとも表面を黒色化することが好ましい。即ち、窒化珪素焼結体においては、希土類元素を焼結助剤として添加するため、希土類元素特有の着色、色ムラを生じ、更に希土類元素による着色部は、酸素を含む雰囲気さらされると色に変化する場合がある。そして、このように部分的に変色したヒーターは、商品価値が低下してしまううえ、赤外線放射にも色ムラに伴う不均一を生じ、半導体ウエハーを均一に加熱できなくなるおそれがある。この点、窒化珪素材の少なくとも表面が黒色を呈するようにすれば、こうした部分的変色による商品価値の低下や、放射の不均一は防止できる。

このように窒化珪素材を黒色化するための黒色化材としては、タングステン化合物又はモリブデン化合物が好ましく、更に炭化タングステン又は炭化モリブデンが好ましい。

焼結助材としては Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Er_2O_3 が好ましい。

Si_3N_4 原料は α 含有率の大きいものの方が焼結性の点から好ましい。含有酸素量は1～3重量%が好ましい。炭化タングステンおよび炭化モリブデンの添加量は、窒化珪素と希土類化合物の調合物に対し、外配量で0.5～3重量%が望ましい。0.5重量%以下では充分な黒色化の効果がない。さらに好ましくは1～2重量%である。本発明の製造方法では、まずナトリウム及びカリウムの不純物としての含有量がいずれも30PPM以下である窒化珪素原料粉末を用意する。仮に、窒化珪素原料粉末のナトリウム、カリウム含有量がこの範囲内であればそのまま窒化珪素原料粉末として利用してもよい。仮にナトリウム、カリウム含有量が上記範囲を超えるときは、この原料粉末を減圧下に加熱し、ナトリウム、カリウム含有量がいずれも30PPM以下となるように前処理する。このときの前処理温度は700～1000℃が好ましく、圧力は 10^{-1} Torr以下が好ましい。

窒化珪素原料粉末中のナトリウムおよびカリウムの不純物としての含有量は、更に10ppm以下が好ましく、5ppm以下とすると更に好ましい。従って、例えば最初の原料粉末中のナトリウム含有量が28ppmであるとき、これ

に上記のような減圧下での加熱処理を施して、ナトリウム含有量を予め更に低減しておくこともできる（カリウムについても同様）。

次いで、上記の窒化珪素原料粉末と希土類酸化物と、タングステン化合物及び／又はモリブデン化合物との混合物を調製する。この混合工程で超純水を使用することも極めて重要である。即ち、超純水とは、イオン交換とフィルター通過だけを行わせた「純水」を更に逆浸透圧法（Reverse Osmosis）等により高純度化したものを示しており、LSI製造において用いられてきたものである。こうした特殊処理水を窒化珪素原料粉末の混合段階で使用したところ、最終的に得られる窒化珪素材中のナトリウム、カリウム含有量をいずれも0.5ppmという極微量に抑えることができたのである。しかも、この効果は原料粉末の純度とも密接な関連があったのであり、原料粉末中のナトリウム、カリウム含有量が30ppmを超えていると、たとえ混合時に超純水で処理しても、最終的に窒化珪素材中のナトリウム、カリウム含有量を0.5ppm以下に抑えることはできなかった。

次いで得られた混合粉末をスプレードライ等により乾燥し、造粒する。造粒時には通常、バインダーを添加する。

次いで、造粒後、従来は成形体を作製し、この成形体を大気中で仮焼してバインダーを除去していた。しかし、本発明者が、例えば半導体ウエハー加熱用セラミックスヒーターのように抵抗発熱体を埋設した複雑な成形体についてこの通例の工程を実施したところ、成形体に予想外のクラックが入ることが判明した。これは、炭化タングステン、炭化モリブデンを成形体中に含有させた場合、大気中で加熱処理（仮焼）中に酸化反応が進行して体積膨張を生じたためと考えられる。

このため、タングステン化合物、モリブデン化合物を添加したセラミックスヒーターの場合には、造粒後にまず仮焼を行い。この仮焼後に、抵抗発熱体を埋設して成形*

* 体を作製することとし、これによりクラックの発生を防止した。そして、この成形体をホットプレス等によって焼成した。

なお、タングステン化合物、モリブデン化合物を添加したセラミックスヒーターを製造する場合は、仮焼温度を200～600℃とするのが好ましい。300℃以下ではバインダー除去が不完全となり、500℃を越えると窒化珪素粉末の酸化が進行するからである。

また、仮焼後に成形を行う際には、成形圧力を100kg/cm²～500kg/cm²とすることが好ましい。100kg/cm²以下では十分な成形体強度が得られず、500kg/cm²を超えると離型が困難になり、また離型時にクラックが発生するからである。

（実施例）

実施例1

酸素含有量2.2重量%、平均粒径0.6μm、BET比表面積17m²/g、α含有率95%の窒化珪素原料粉末を用いた。原料粉末中のナトリウム、カリウム含有量は下記表に示すように変更し、また一部の原料粗粉末については、10⁻²Torrの圧力下に1000℃で1時間前処理を行った。焼結助剤としては、平均粒径0.3～2.0μmのY₂O₃、Yb₂O₃を用いた。そして、更に平均粒径1.0μmの炭化タングステンをも添加し、水を媒体としてポットミルにより混合した。この混合時に使用する水は、蒸留水又は超純水とした。混合後の粉末をスプレードライヤーにより乾燥し、造粒した後、ホットプレスにより200kg/cm²の圧力下、1800℃で2時間行った。こうして得られた各焼結体について、原子吸光法によりNa、Kの化学分析を行った。また、得られた各焼結体について、表面粗さがRa=0.4μmとなるように加工し、加工面にSiウエハーを密着させ、真空中800℃で5分間加熱した。加熱後、Siウエハーの窒化珪素焼結体との接触面をSIMS（二次イオン質量分析計）で分析し、K、Naについてピークの有無を判定した。これらの結果を表1に示す。

1

Si ₃ N ₄ 原料中の含有量(PPM)		加熱処理	熱処理後の含有量(PPM)		混合媒体	焼結体中の含有量(PPM)		Na, Kのピーク (SIMS)
Na	K		Na	K		Na	K	
5	5	—	—	—	超純水	0.1	0.1	検出不可
〃	〃	有	1.3	1.5	〃	〃	〃	〃
〃	〃	—	—	—	蒸留水	0.4	0.3	〃
11	13	—	—	—	超純水	0.2	0.3	〃
〃	〃	有	4.1	7.0	〃	0.1	0.2	〃
〃	〃	—	—	—	蒸留水	0.6	0.6	検出
40	70	—	—	—	超純水	0.8	1.3	〃
〃	〃	有	18	16	〃	0.3	0.4	検出不可
〃	〃	—	—	—	蒸留水	1.2	1.4	検出
30	32	—	—	—	超純水	0.4	0.6	〃
31	30	—	—	—	〃	0.6	0.5	〃

表

Si ₃ N ₄ 原料中の含有量(PPM)		加熱処理	熱処理後の含有量(PPM)		混合媒体	焼結体中の含有量(PPM)		Na, Kのピーク(SIMS)
Na	K		Na	K		Na	K	
40	70	有	18	16	蒸留水	0.6	0.5	//
60	100	有	35	40	超純水	0.5	0.6	//
50	90	有	30	29	//	0.5	0.5	検出不可
30	30	—	—	—	//	0.4	0.5	//

表1から解るように、各焼結体中に含まれるNa, K含有量は、いずれも窒化珪素原料に含まれるNa, K含有量より減少している。また、窒化珪素原料に加熱処理を施すと、Na, K含有量が減少している。

そして窒化珪素焼結体中のNa, Kの含有量がいずれも0.5PPM以下であれば、半導体欠陥の原因となるNa, KがSiウエハーに拡散しないことが明らかになった。また、窒化珪素焼結体中のNa, K含有量をいずれも0.5PPM以下とするには、窒化珪素原料としてNa, K含有量が30PPM以下のものを用い、混合溶媒として超純水を使用すればよいことが解る。更に、仮に窒化珪素原料中のNa, K含有量が非常に多くても、この原料を減圧下に加熱処理することにより、Na, Kの含有量を減少させ得ることも解る。

実施例2

実施例1において、Na, K含有量が共に5ppmである窒化珪素原料粉末を用い、Y₂O₃, Yb₂O₃を焼結助剤として添加し、超純水媒体中、ボールミルを用いて混合した。この混合の際、炭化タングステン粉末を同時に添加したものと添加しないものとを作製した。これらの混合物をスプレードライで乾燥、造粒し、径150mm、厚さ50mmの円板となるように成形した。成形の際に予めタングステン製の発熱体を成形体中に埋設した。そして、この成形体バインダーを除去するため、成形体を大気中で500℃で10時間仮焼したところ、炭化タングステンを添加した方の成形体にはクラックが発生した。一方、上記の混合物をスプレードライで乾燥、造粒し、500℃で10時間まず仮焼を行い、次いで仮焼後の混合粉末を300kg/cm²で成形したところ、炭化タングステンを窒化珪素原料に添加した場合であっても、クラックのない成形体が得られた。次いで、この成形体を用い、実施例1のようにホットプレスを行った。こうしてタングス

* テン発熱体を埋め込んだセラミックスヒーターを作製したところ、窒化珪素原料に炭化タングステンを添加した場合にはヒーターは均一な黒色を呈したが、炭化タングステンを添加しなかった場合には、ヒーターはムラのある緑色を呈した。

こうして作製した各セラミックスヒーターについて、半導体ウエハー加熱面を600℃に加熱し、放射温度計でウエハー加熱面のうち10点の表面温度を測定した。その結果、炭化タングステンを添加した場合は、各点の表面温度は600±5℃であったが、炭化タングステンを添加しなかった場合は、各点の表面温度は600±15℃であった。これは、ヒーター表面を均一に黒色化することにより、ウエハー加熱面全体の熱放射率が均一化したためと考えられる。

上記において、炭化モリブデンを窒化珪素原料粉末中へと混合した場合にも同様の結果が得られた。

(発明の効果)

本発明に係る半導体製造装置用セラミックス材によれば、窒化珪素を採用しているので半導体装置にとりわけ重要な耐熱衝撃性と耐食性とをセラミックス材に付与することができ、従ってセラミックス材が安定、長寿命となる。

しかも、この窒化珪素の不純物であるナトリウム及びカリウムの含有量をいずれも0.5PPM以下としたので、半導体製造装置内において半導体ウエハーを汚染することなく加熱、保持することができた。

また、本発明に係る半導体製造装置用セラミックス材の製造方法によれば、ナトリウム及びカリウムの不純物としての含有量がいずれも30PPM以下である窒化珪素原料粉末を用い、これを超純水を用いて混合したので、最終的に得られる窒化珪素材中のナトリウム、カリウム含有量をいずれも0.5PPM以下に抑えることができた。